



52

Deutsche Kl.: 12 i, 15/02

Behördeneigentum

10

Auslegeschrift 1 945 750

11

Aktenzeichen: P 19 45 750.2-41

21

Anmeldetag: 10. September 1969

22

Offenlegungstag: —

43

Auslegetag: 28. Januar 1971

44

Ausstellungsriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Käbisch, Dipl.-Chem. Dr. Gerhard; Triübe, Rudolf; 7888 Rheinfelden

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 106 737

US-PS 3 328 128

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem so genannten Anthrachinonprozeß unter Verwendung eines neuartigen Lösungsmittelgemisches für die den Reaktionsträger enthaltenden Arbeitslösungen.

Gewöhnlich wird in dem genannten Verfahren zunächst ein Chinonderivat, der Reaktionsträger, in einem Lösungsmittel gelöst, und die so erhaltende »Arbeitslösung« wird dann in Gegenwart eines Katalysators so weit hydriert, daß etwa 50% des Chinons in das entsprechende Hydrochinon übergeführt sind. In der Oxydationsstufe wird die Hydrochinonlösung mit einem sauerstoffhaltigen Gas behandelt, wobei sich das Chinon zurückbildet und gleichzeitig Wasserstoffperoxid entsteht, das aus der organischen Phase (Arbeitslösung) mit Wasser ausgewaschen wird. Während die Arbeitslösung zur Hydrierstufe zurückgeführt wird, womit der Kreislauf geschlossen ist und erneut ablaufen kann, fällt das (als Roh-H₂O₂ bezeichnete) wässrige Extraktionsprodukt in einer Konzentration von etwa 15 bis 35 Gewichtsprozent an und ist in den bekanntgewordenen Prozessen mit organischen Anteilen meist so stark verunreinigt (C-Gehalte von 100 bis 800 mg C/1), daß es nachbehandelt und gegebenenfalls aufkonzentriert werden muß, ehe es für weitere Umsetzungen geeignet ist bzw. in den Handel gelangen kann. Sowohl die Aufarbeitung des Roh-H₂O₂ zu einem hochkonzentrierten Handelsprodukt in guter Qualität als auch die Reinhaltung der Arbeitslösung, mit der — wie später gezeigt wird — die Qualität des Roh-H₂O₂ eng verknüpft ist, verursacht im Kreislaufverfahren Aufwendungen, deren Kosten in die Kalkulation des H₂O₂-Gesamtherstellpreises mit einem über 25 liegenden Prozentsatz eingehen.

Aus diesem Grund sind viele Verfahrensvorschläge zur Verbesserung der H₂O₂-Qualität, zur Vermeidung eines Abbaus der Arbeitslösung bzw. zur Reinhaltung der Arbeitslösung gemacht worden. Die in der Patentliteratur hierzu gemachten Verfahrensvor-

schläge lassen sich nach der beabsichtigten Zielsetzung in drei Gruppen einteilen.

In der ersten Gruppe sind die Verfahren zusammengefaßt, die vorschlagen, das in der Extraktionsstufe anfallende Roh-H₂O₂ durch die verschiedensten Maßnahmen auf einen hohen Reinheitsgrad und eine handelsübliche Konzentration zu bringen. Beispiele derartiger Maßnahmen sind

10 H₂O₂-Reinigung mit Polyäthylen
(deutsche Patentschrift 1 047 755),
H₂O₂-Reinigung mit Anionenaustauschern
(E. P. 924 625),
H₂O₂-Reinigung mit Aktivkohle
(deutsche Auslegeschrift 1 096 882),
H₂O₂-Reinigung mit Wachsen
(deutsche Auslegeschrift 1 108 191),
H₂O₂-Reinigung und Aufkonzentrierung durch
Destillation (viele Patente).

20 Trotz der vielen Vorschläge ist es bisher noch nicht gelungen, mit einem wirtschaftlich vertretbaren Aufwand zu einem verdünnten H₂O₂ in hoher Reinheit oder zu einem H₂O₂-Destillat mit einem geringen C-Gehalt zu kommen.

25 In der zweiten Gruppe sind die Verfahren zusammengefaßt, die vorschlagen, solche Arbeitslösungs komponenten in den Kreislauf einzusetzen, die nicht nur bei jahrelanger Kreislaufführung der Arbeitslösung unter den Reaktionsbedingungen des Prozesses stabil bleiben, sondern auch eine so geringe Löslichkeit in Wasser bzw. in Wasserstoffperoxid haben, daß mit ihnen die Produktion eines qualitativ hochwertigen Roh-H₂O₂ sichergestellt ist. Die technisch in Produktionsanlagen eingesetzten Arbeitslösungen, von denen eine Auswahl in der Tabelle 1 zusammengestellt ist, erfüllen die an sie gestellten Forderungen jedoch entweder ungenügend oder doch nicht so vollkommen, daß nicht noch Verbesserungen im Sinne der obigen Zielsetzung erwünscht wären.

Tabelle 1

Zusammensetzung von Arbeitslösungen

Nr.	Deutsches Patent bzw. Auslegeschrift	Reaktionsträger	Zusammensetzung in Lösungsmittel		mg C/1 in 25%igem Roh-H ₂ O ₂
			Volumprozent Chinonlöser	Volumprozent Hydrochinonlöser	
1	1 261 838	Athylanthrachinon	75 Polyalkylbenzol	25 Trietylphosphat	68
2	1 112 051	Amylanthrachinon	50 t-Butyltoluol	50 Diisobutyl- carbinol	171
3	953 790	Äthylanthrachinon	50 Trimethylbenzol	50 Methylcyclo- hexanolacetat	285
4	888 840	t-Butylanthrachinon	40 Methylnaphthalin	60 Diisobutyl- carbinol	205

Wie aus Messungen hervorgeht, deren Ergebnisse ebenfalls in die Tabelle 1 mit aufgenommen wurden, verursachen die in den Kreislauf eingesetzten frischen Arbeitslösungen nach etwa 20 Kreisläufen im produzierten Roh-H₂O₂ den sogenannten »Grundkohlenstoffwert«, der sich aus der Löslichkeit der Einzelkomponenten in dem Roh-H₂O₂ erklärt. Die Höhe des Grundkohlenstoffwertes ist unter anderem ein Maß für die Brauchbarkeit einer Arbeitslösung und deutet bereits auf die zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des H₂O₂-Rohproduktes hin.

Bei der stetigen Kreislaufführung der Arbeitslösung nimmt die Menge der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen im Roh-H₂O₂ ständig zu, und man gelangt dann zu dem sogenannten Gesamtkohlenstoffgehalt, dessen Wert bei langer Kreislaufführung 4mal so hoch liegen kann wie der Grundkohlenstoffwert. Die Erscheinung beruht auf der Tatsache, daß aus den Einzelkomponenten der Arbeitslösung Abbauprodukte entstehen, die eine hohe Löslichkeit in dem Roh-H₂O₂ haben. Der Abbau vollzieht sich z. B. in der Oxydationsstufe des Kreislaufverfahrens, wo die

Arbeitslösungs komponenten einer ständigen Begasung mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch bei erhöhter Temperatur ausgesetzt sind. Diese Aussage trifft für alle bisher bekannten Chinonlöser zu, die für einen technischen Einsatz geeignet sind. So entstehen aus den in der Tabelle 1 genannten Chinonlösern im Kreislauf nachstehende Oxydationsprodukte

t-Butyltoluol → t-Butylbenzoësäure,
Methylnaphthalin → Naphthol,
Alkylbenzole → Alkylierte Benzoesäuren.

Bei den Hydrochinonlösern, zu denen man insbesondere Alkohole und Ester rechnet, ergibt sich bei ständiger Kreislaufführung der Arbeitslösung ein ähnliches Bild: Alkohole werden oxydativ abgebaut, und Ester werden verseift und danach weiter abgebaut. Unter den Estern machen die Phosphor- und Phosphorsäureester deswegen eine Ausnahme, weil sie relativ gut verseifungsbeständig sind.

Die Abbauprodukte der Arbeitslösung wirken sich jedoch nicht nur nachteilig auf die Qualität des produzierten Wasserstoffperoxids aus, sondern verursachen in fast allen Verfahrensstufen Störungen oder unerwünschte Ausbeuteverluste, dadurch, daß sie z. B. die Produktivitäten der im Kreislauf eingesetzten Katalysatoren und Regenerierungsmittel vermindern oder wichtige Eigenschaften der Arbeitslösung (Viskosität, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Dichte, Verteilungskoeffizient usw.) negativ beeinflussen.

Mit den in der dritten Gruppe zusammengefaßten Verfahrensvorschlägen versucht man daher, die Arbeitslösung im ursprünglichen Reinheitszustand zu halten und die Abbauprodukte laufend durch z. B.

zusätzliche Wasserwäschchen der Arbeitslösung,
Alkaliwäschchen der Arbeitslösung,
Aufarbeitung der Arbeitslösung oder
den Einsatz von Adsorptionsmitteln

zu entfernen. Alle bekannten Verfahren der Gruppen 1 bis 3 lieferten aber bisher nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse, vor allem im Vergleich mit dem hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand bei der Aufarbeitung des H_2O_2 -Rohproduktes zu einem hochkonzentrierten Handelsprodukt.

Es wurde nun gefunden, daß man ein kohlenstoffarmes Rohwasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren herstellen kann, das auch den geringen Anfangs-C-Wert bei langer Kreislaufführung der Arbeitslösung beibehält und sich ohne großen Aufwand zu einem hochkonzentrierten Wasserstoffperoxid-Handelsprodukt weiter verarbeiten läßt, wenn das Lösungsmittelgemisch für den Reaktionsträger zu 5 bis 85 Volumprozent aus t-Butylbenzol besteht und vorzugsweise mindestens 20 Volumprozent t-Butylbenzol enthält.

Eine vorteilhafte Lösungsmittelkombination ergibt sich, wenn man als Chinonlöser t-Butylbenzol und als Hydrochinonlöser Phosphor- bzw. Phosphorsäureester einsetzt. Die genannten Lösungsmittel stellen die günstigste Kombination zur Bereitung der den Reaktionsträger enthaltenden Arbeitslösung dar, es werden aber auch in bestehenden Anlagen erhebliche Verbesserungen erzielt, wenn man t-Butylbenzol oder die erfundungsgemäße Lösungsmittelkombination den bisher bekannten Betriebslösungen zumischt.

Eine Arbeitslösung, die das erfundungsgemäße Lösungsmittel enthält, ermöglicht es, die vorstehend

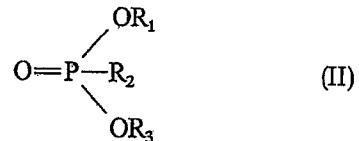
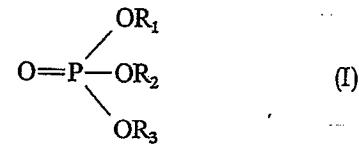
beschriebenen Forderungen zu verwirklichen, die andernfalls nur sehr umständlich und in wirtschaftlich aufwendiger Form durch die Verfahrensvorschläge der Gruppen 1 bis 3 erreichbar sind.

5 Mit der erfundungsgemäßen Kombination gelingt die Herstellung eines H_2O_2 -Rohproduktes in hoher Konzentration und Reinheit, ohne daß besondere Reinigungsmaßnahmen, wie sie etwa in der ersten Gruppe angeführt sind, zur Anwendung kommen.

10 Die erfundungsgemäße Lösungsmittelkombination ist unter Kreislaufbedingungen weitgehend stabil, so daß die Abbauproduktbildung auf sehr kleine Werte absinkt; dadurch bleibt die Wirksamkeit der im Kreislauf eingesetzten Katalysatoren und Regenerierungsmittel längere Zeit als bisher erhalten, und die physikalischen Daten der Arbeitslösung ändern sich nur unwesentlich. Schließlich bleibt auch die Qualität des produzierten Wasserstoffperoxids unverändert, so daß auf eine Anwendung der in den Gruppen 2 und 3 zusammengefaßten bekannten Verfahrensmaßnahmen ganz oder weitgehend verzichtet werden kann.

15 Das erfundungsgemäß als Chinonlöser verwendete t-Butylbenzol ist ein technisch leicht zugängliches Ausgangsprodukt und wird im Kreislauf — auch unter extremen Reaktionsbedingungen — nicht angegriffen. Diese Aussage wurde durch die Ergebnisse der im Beispiel 1 zusammengestellten Versuche bestätigt.

20 Auch die Phosphor- (I) und Phosphorsäureester (II) nachstehender Konstitution



25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 sind heute technisch leicht zugängliche Produkte geworden. Geeignet sind Ester, in denen R_1 , R_2 und R_3 Alkyl- bzw. Arylgruppen bedeuten. Bevorzugt werden Ester mit aliphatischen Resten, in denen die Gesamtkohlenstoffzahl in den Ketten ($\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$) zwischen 12 und 27 liegt. Bei Gesamt-C-Werten unter 12 wird die Wasserlöslichkeit der Verbindung zu groß, wodurch sich der Verteilungskoeffizient verschlechtert, dagegen steigt bei Gesamt-C-Werten von über 27 die Dichte und Viskosität der Ester so stark an, daß diese für einen Einsatz im Anthrachinonverfahren weniger gut geeignet sind. Bevorzugt werden insbesondere aliphatische Reste, die entweder gradkettig sind oder t-Butylgruppen enthalten.

Das Mischungsverhältnis t-Butylbenzol/Phosphorsäure- bzw. Phosphorsäureester kann in relativ weiten Grenzen schwanken, wenn die genannten Komponenten in der Arbeitslösung die alleinigen Lösungsmittel darstellen. Dann sollte der Hydrochinonlösanteil (Phosphor- bzw. Phosphorsäureester) 15 bis 40 Volumprozent und der Chinonlösanteil (t-Butylbenzol) 60 bis 85 Volumprozent im Lösungsmittelgemisch betragen. Die genaue Einstellung des Mischungsverhältnisses richtet sich in erster Linie nach der gewünschten Kapazität der Arbeitslösung.

und der gewünschten Konzentration des H_2O_2 -Rohproduktes. Bevorzugt werden Lösungsmittelgemische, in denen der Chinonlöseranteil 70 bis 80 Volumprozent und der Hydrochinonlöseranteil 20 bis 30 Volumprozent beträgt.

Mit Arbeitslösungen, die das erfundungsgemäße Lösungsmittelgemisch enthalten, lassen sich nicht nur hohe H_2O_2 -Konzentrationen im H_2O_2 -Rohprodukt herstellen, sondern auch hochkonzentrierte H_2O_2 -Qualitäten herstellen, die den mit einem hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand für die Aufarbeitung belasteten, handelsüblichen H_2O_2 -Destillaten gleichwertig sind. Die Qualität der erfundungsgemäß gewonnenen H_2O_2 -Rohprodukte bleibt auch bei langer Kreislaufführung der Arbeitslösung nahezu unverändert.

Als Reaktionsträger für die erfundungsgemäße Arbeitslösung eignen sich alle bisher bekanntgewordenen Chinonderivate.

Beispiel 1

In einer mit einer Begasungsfritte und einem Intensivrückflußkühler ausgerüsteten Begasungsapparatur wurden jeweils 1 l der verschiedenen Chinonlöser mit 8 l O_2 /Stunde bei einer Temperatur von 140°C begast. Während des Versuchs wurden stündlich Proben gezogen und die Oxydationsbeständigkeit unter anderem durch Messung des erreichten Peroxidgehaltes geprüft. Nach Versuchsbeendigung wurde die durch den O_2 -Angriff hervorgerufene Dichteerhöhung des Lösungsmittels bestimmt. Die ermittelten Werte gehen aus nachstehender Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2
Oxydationsbeständigkeit verschiedener Chinonlöser

Chinonlöser	Maximal erreichbarer Peroxidgehalt	Dichte des Chinonlösers D^o	
		vor Behandlung	nach Behandlung
Methylnaphthalin	nach 1,5 Stunden 0,9%	0,992	nach 20 Stunden 0,996
Nr. 4 in Tabelle 1			
Polyalkylbenzol	nach 4 Stunden 7,5%(*)	0,885	nach 4 Stunden 0,903
Nr. 1 in Tabelle 1			
t-Butyltoluol	nach 48 Stunden 1,5%	0,860	nach 48 Stunden 0,871
Nr. 2 in Tabelle 1			
Trimethylbenzol	nach 9 Stunden 8,5%	0,876	nach 9 Stunden 0,896
Nr. 3 in Tabelle 1			
t-Butylbenzol	nach 48 Stunden 0,0%	0,867	nach 48 Stunden 0,867

(*) Jedoch 10% t-Butylbenzoësäure.

Aus der Tabelle 2 geht die Überlegenheit des erfundungsgemäßen Chinonlösers t-Butylbenzol im Vergleich zu den technisch üblichen Chinonlösern in 40 bezug auf die Oxydationsbeständigkeit hervor.

Beispiel 2

Es wurde eine Arbeitslösung hergestellt, in der das Lösungsmittel aus 80 Volumprozent t-Butylbenzol und 20 Volumprozent Triäthylhexylphosphat bestand. In einem Liter dieses Lösungsmittels waren jeweils 50 g 2-Äthylanthrachinon und 50 g 2-Äthyltetrahydroanthrachinon gelöst. Bei einer Kreislaufführung der Arbeitslösung wurde in der Extraktionsstufe des Verfahrens ein Roh- H_2O_2 gewonnen, das durchschnittlich einen H_2O_2 -Gehalt von 42 Gewichtsprozent hatte. In den ersten Versuchswochen betrug der Kohlenstoffgehalt in dieser Rohware 75 mg C/1, stieg danach allmählich auf einen Wert von 90 mg C/1 an und behielt diesen Wert — auch bei monatelanger Kreislaufführung der Arbeitslösung — bei. Durch Wasserabtoppen wurde das H_2O_2 -Rohprodukt auf eine Konzentration von 60 Gewichtsprozent gebracht, in der die C-Gehalte bei Werten um 100 mg C/1 lagen. Bei der stetigen Kreislaufführung dieser Arbeitslösung verbesserten sich die Standzeiten der eingesetzten Pd-Hydrierkontakte um etwa 55%, während der Verbrauch des für Regenerierungszwecke eingesetzten Aluminiumoxids von 1 kg für 40 kg H_2O_2 (s. Beispiel 4) auf 1 kg für 80 kg H_2O_2 absank. Als Bezug für die Standzeiten und den Al_2O_3 -Verbrauch wurde die beste unter den in Tabelle 1 er-

wählten Arbeitslösungen (Chinonlöser: Polyalkylbenzol) gewählt.

Beispiel 3

Es wurde eine Arbeitslösung hergestellt, in der das Lösungsmittel aus 85 Volumprozent t-Butylbenzol und 15 Volumprozent Tri-n-amylphosphat bestand. In einem Liter dieses Lösungsmittels waren jeweils 27 g 2-Äthylanthrachinon und 63 g 2-Äthyltetrahydroanthrachinon gelöst. Bei der Kreislaufführung der Arbeitslösung wurde in der Extraktionsstufe des Verfahrens ein 27%iges Roh- H_2O_2 mit einem C-Gehalt von 52 mg/l gewonnen. Der C-Gehalt erhöhte sich nach 3monatiger Kreislaufführung auf 75 mg/l und blieb dann konstant. Die Standzeiten der Hydrierkatalysatoren und Regenerierungsmittel waren die gleichen wie im Beispiel 2.

Beispiel 4

Es wurde eine Arbeitslösung gemäß Beispiel 2 in den Kreislauf eingesetzt, die jedoch an Stelle von 80 Volumprozent t-Butylbenzol 80 Volumprozent Polyalkylbenzol als Chinonlöser enthielt. Bei dem Polyalkylbenzol (Siedelage bei Normaldruck 184 bis 207°C) handelt es sich um ein technisches, nach dem Platforming-Prozeß hergestelltes Aromatenbenzin, das ein Gemisch aus mindestens 20 Komponenten darstellt. Unter diesen Komponenten ist t-Butylbenzol nicht nachweisbar.

In den ersten Versuchswochen betrug der Grundkohlenstoffwert in dem produzierten, etwa 42%igen

H_2O_2 -Rohextraktionsprodukt durchschnittlich 94 mg C/1 und stieg danach auf einen Wert von etwa 160 mg C/1 an, der auch bei monatelanger Kreislaufführung der Arbeitslösung beibehalten werden konnte, wenn zur Produktion von etwa 40 kg H_2O_2 (als 100%ige Ware gerechnet) 1 kg Al_2O_3 verbraucht wurde.

Beispiel 5

Es wurden Arbeitslösungen gemäß Beispiel 2 in den Kreislauf eingesetzt, die als Chinonlöser gemeinsam t-Butylbenzol und Polyalkylbenzol enthielten. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß sich

- der Kohlenstoffgehalt im produzierten Roh- H_2O_2 nahezu linear in dem Maße erhöhte, wie der Polyalkylbenzolgehalt zunahm, und
- der Al_2O_3 -Verbrauch ebenfalls fast linear in dem Maße zunahm, wie der Polyalkylbenzolgehalt im Chinonlösergemisch anstieg.

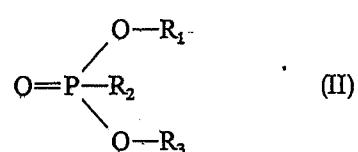
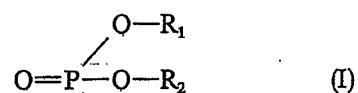
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren, bei dem ein Chinonderivat als Reaktionsträger in einem Lösungsmittelgemisch alternierend hydriert und oxydiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Lösungsmittelgemisch zu 5 bis 85 Volumprozent aus t-Butylbenzol besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch mindestens 20 Volumprozent t-Butylbenzol enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch

gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch neben t-Butylbenzol Phosphorsäureester I und/oder Phosphorsäureester II der nachstehenden Konstitution enthält:



wobei R Aryl- oder Alkylgruppen bedeutet und für letztere die Kohlenstoffzahl aus der Summe $R_1 + R_2 + R_3$ zwischen 12 und 27 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittelgemisch t-Butylbenzol zu 60 bis 85 Volumprozent — insbesondere zu 70 bis 80 Volumprozent — und Phosphorsäureester zu 15 bis 40 Volumprozent, insbesondere zu 20 bis 30 Volumprozent, enthalten ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorsäureester aus Tri-n-amylphosphat, Tri-n-hexylphosphat, Tri-n-heptylphosphat oder aus Mischungen der genannten Verbindungen besteht.

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

Publication number: DE1945750 (B1)

Publication date: 1971-01-28

Inventor(s): GERHARD KAEBISCH DIPL-CHEM DR; TRUEBE RUDOLF

Applicant(s): DEGUSSA

Classification:

- **international:** C01B15/023; C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/02

- **European:** C01B15/023

Application number: DE19691945750 19690910

Priority number(s): DE19691945750 19690910

Also published as:

 NL7012490 (A)

 ZA7005622 (A)

 TR18164 (A)

 SE364494 (B)

 PL81020 (B1)

[more >>](#)

Abstract not available for **DE 1945750 (B1)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide